

PAT-NO: JP02003157911A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003157911 A

TITLE: BATTERY VOLTAGE MEASURING DEVICE AND BATTERY VOLTAGE
MEASURING METHOD, AND MANUFACTURING METHOD OF BATTERY

PUBN-DATE: May 30, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKEUCHI, YOSHIKI	N/A
NIRASAWA, TAKAO	N/A
KUWATA, TOKIO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SONY CORP	N/A

APPL-NO: JP2001354472

APPL-DATE: November 20, 2001

INT-CL (IPC): H01M010/48, G01R019/165 , H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery voltage measuring device which can improve a detection accuracy of abnormal voltage caused by minute internal short-circuits of a nonaqueous electrolyte battery with high electromotive force, and also greatly shorten the time used for the detection.

SOLUTION: The battery voltage measuring device comprises a direct current voltage generating device 10 generating a standard voltage with high resolution, a voltage measuring device 11 measuring a voltage with high resolution. A negative electrode 10a of the direct current voltage generating device 10 is grounded, and a positive electrode 10b is electrically connected to an electrode with the same polarity (positive electrode 11b) of the voltage measuring device 11. A negative electrode 12a of a battery 12 to be measured (nonaqueous electrolyte battery) is connected to the negative electrode 10a of the direct current voltage generating device 10, and a positive electrode 12b of the battery 12 is connected to the negative electrode 11a of the voltage measuring device 11. A potential difference between the positive electrode 10b

of the direct current voltage generating device 10 and the positive electrode 12b of the battery 12, namely, a behavior of the voltage of the nonaqueous electrolyte battery is measured by the voltage measuring device 11, and the abnormal voltage caused by the minute internal short-circuits is detected.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-157911

(P2003-157911A)

(43)公開日 平成15年5月30日(2003.5.30)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テコト* (参考)
H 0 1 M 10/48		H 0 1 M 10/48	P 2 G 0 3 5
G 0 1 R 19/165		G 0 1 R 19/165	M 5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-354472(P2001-354472)

(22)出願日 平成13年11月20日(2001.11.20)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 竹内 由明

福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニー福島株式会社内

(72)発明者 荏澤 貴夫

福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニー福島株式会社内

(74)代理人 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

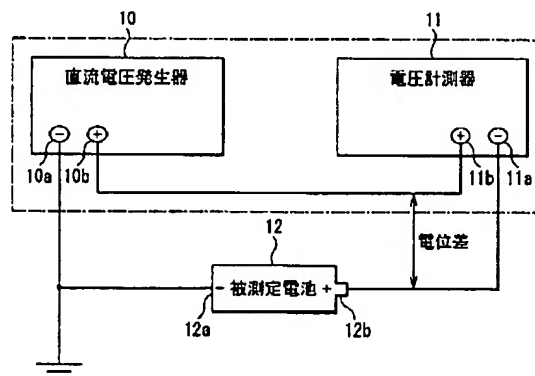
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池電圧測定装置および電池電圧測定方法並びに電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 高起電力の非水電解質電池における微小な内部短絡による電圧異常の検出精度を向上させることができると共に、検出に要する時間を大幅に短縮することができる電池電圧測定装置を提供する。

【解決手段】 高分解能で基準電圧を発生する直流電圧発生器10と、高分解能で電圧を計測する電圧計測器11とを備えている。直流電圧発生器10は、その負極10aが接地されると共に、正極10bが電圧計測器11の同極(正極11b)と電気的に接続されている。直流電圧発生器10の負極11aと被測定電池(非水電解質電池)12の負極12aとが接続されると共に、電圧計測器11の負極11aと被測定電池12の正極12bとが接続される。電圧計測器11において、直流電圧発生器10の正極10bと被測定電池12の正極12bとの電位差、すなわち非水電解質電池の電圧挙動が測定され、微小な内部短絡による電圧異常が検出される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の電極および第1の電極とは極性の異なる第2の電極を有し、基準電圧を発生する基準電圧発生手段と、

第1の電極および第1の電極とは極性の異なる第2の電極を有し、第1の電極が前記基準電圧発生手段の第1の電極に接続され、所定分解能で電圧を測定する電圧計測手段とを備え、

前記基準電圧発生手段の第2の電極と被測定電池の第2の電極とを接続または接地すると共に、前記電圧計測手段の第2の電極と前記被測定電池の第1の電極とを接続し、前記被測定電池および前記基準電圧発生手段の同極間の電位差を測定することを特徴とする電池電圧測定装置。

【請求項2】 前記基準電圧発生手段および前記電圧計測手段の分解能が、 μV 単位以上であることを特徴とする請求項1記載の電池電圧測定装置。

【請求項3】 前記被測定電池は、非水電解質電池であることを特徴とする請求項1記載の電池電圧測定装置。

【請求項4】 前記基準電圧は、複数の非水電解質電池の平均電圧であることを特徴とする請求項3記載の電池電圧測定装置。

【請求項5】 前記基準電圧発生手段として、リチウムイオンをドープおよび脱ドープ可能な負極、リチウムイオンをドープおよび脱ドープ可能な正極、および非水電解質を備える非水電解質二次電池を複数個、所定電圧で充電し、この充電された電池群から少なくとも1つ選択された基準電池を用い、

前記被測定電池として、前記電池群における前記基準電池を除く他の電池を用いることを特徴とする請求項1記載の電池電圧測定装置。

【請求項6】 前記非水電解質二次電池を複数個、所定電圧で充電する際に、全てを同条件で同時に充電することを特徴とする請求項5記載の電池電圧測定装置。

【請求項7】 前記基準電圧発生手段として、前記基準電池に代え、コンピュータプログラムを実行することにより前記基準電池の自然放電時の電圧を発生させる手段を用いることを特徴とする請求項5記載の電池電圧測定装置。

【請求項8】 前記電池群の開回路電圧を測定し、この測定された開回路電圧の平均値に最も近い開回路電圧を有する電池を、前記電池群の中から前記基準電池として選択することを特徴とする請求項5記載の電池電圧測定装置。

【請求項9】 前記基準電池は、前記充電後の複数の非水電解質二次電池が電気的に並列接続されてなることを特徴とする請求項5記載の電池電圧測定装置。

【請求項10】 被測定電池と、安定した基準電圧を発生する基準電圧発生手段との電極のうち同極同士を接続または接地し、前記被測定電池と前記基準電圧発生手段

との他方の極間の電位差を、所定電圧単位以上の分解能で測定することを特徴とする電池電圧測定方法。

【請求項11】 リチウムイオンをドープおよび脱ドープ可能な負極、リチウムイオンをドープおよび脱ドープ可能な正極、および非水電解質を備える非水電解質二次電池を複数個、所定電圧で充電し、この充電された電池群から少なくとも1つ選択された基準電池と、前記基準電池と前記電池群における前記基準電池を除く他の電池との電極の同極同士を接続または接地し、前記基準電池と前記他の電池との他方の電極間の電位差を測定することを特徴とする電池電圧測定方法。

【請求項12】 前記非水電解質二次電池を複数個、所定電圧で充電する際に、全てを同条件で同時に充電することを特徴とする請求項11記載の電池電圧測定方法。

【請求項13】 前記基準電池と前記他の電池との他方の極間の電位差を測定する際に、 μV 単位以上の分解能を有する電圧計測手段を用いることを特徴とする請求項11記載の電池電圧測定方法。

【請求項14】 前記基準電池に代え、コンピュータプログラムを実行することにより前記基準電池の自然放電時の電圧を発生する手段を用いることを特徴とする請求項11記載の電池電圧測定方法。

【請求項15】 前記電池群の開回路電圧を測定し、この測定された開回路電圧の平均値に最も近い開回路電圧を有する電池を、前記電池群の中から前記基準電池として選択することを特徴とする請求項11記載の電池電圧測定方法。

【請求項16】 前記基準電池は、前記充電後の複数の非水電解質二次電池が電気的に並列接続されてなることを特徴とする請求項11記載の電池電圧測定方法。

【請求項17】 被測定電池と、安定した基準電圧を発生する基準電圧発生手段との電極のうち同極同士を接続または接地し、前記被測定電池と前記基準電圧発生手段との他方の極間の電位差を、所定電圧単位以上の分解能で測定することにより前記被測定電池の良否を判定する工程を含むことを特徴とする電池の製造方法。

【請求項18】 リチウムイオンをドープおよび脱ドープ可能な負極、リチウムイオンをドープおよび脱ドープ可能な正極、および非水電解質を備える非水電解質二次電池を複数個、所定電圧で充電し、この充電された電池群から少なくとも1つ選択された基準電池と、前記基準電池と前記電池群における前記基準電池を除く他の電池との電極の同極同士を接続または接地し、前記基準電池と前記他の電池との他方の電極間の電位差を測定することにより前記非水電解質二次電池の良否を判定する工程を含むことを特徴とする電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い起電力を有し、且つ充電によって繰り返し使用することが可能なり

チウムイオン電池などにおける微小な内部短絡の有無を調べるための電池電圧測定装置および電池電圧測定方法並びに電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、充電によって繰り返し使用することが可能な二次電池の代表的なものに、ニッケル・カドミウム電池および鉛電池等がある。この種の二次電池は電子機器に広く適用されているが、近年の電子技術の進歩に伴い電子機器の小型化および携帯化が進み、電子機器用の二次電池を高エネルギー密度化することが要求されている。しかし、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等では放電電圧が低く、エネルギー密度を十分に高くすることができない。

【0003】また、上記のような電子機器の小型化および携帯化の進展、言い換えればビデオカメラ、ラジカセ等のポータブル機器の普及に伴い、電圧が1.5V程度の水系電解液を使用した電池に代り、高い起電力を有する非水電解質電池に対する需要が高まってきている。

【0004】近年では、このような高い起電力を有し、且つ充電によって繰り返し使用することが可能な非水電解質二次電池の研究開発が盛んに行われている。特に、最近になって、電解液の溶媒に有機溶液を使用し、負極に炭素材料のようなリチウムイオンをドーパ、脱ドーパ可能な物質を用い、正極にリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物(LiMxOy)を用いることにより、放電電圧が高く、自己放電が少なく、サイクル寿命の大きい非水電解質二次電池が盛んに研究開発されるようになってきている。

【0005】非水電解質二次電池の代表的なリチウムイオン電池においては、まず、充電の際に正極からリチウムイオンが放出された後、そのリチウムイオンが負極の炭素の空隙にインサート(ドーパ)される。そして、放電の際には負極からリチウムイオンが放出(脱ドーパ)される。つまり、リチウムイオン電池においては、リチウムイオンの移動により電気エネルギーが生じるようになっている。

【0006】この種の電池は、正極、負極の両電極を、セパレータを間にして積層し、巻き回してなる構造を有するが、セパレータに数十μm程度の厚さの微多孔膜を使用しているため、製造工程で雰囲気中の塵等を噛み込むと内部短絡を引き起こす虞がある。よって、通常、製造工程は雰囲気中の清浄性を保ち静電気等による塵の付着を防止するなどの対策が採られている。

【0007】しかし、雰囲気中の微小な塵等を完全に除去することは困難であるため、微小な内部短絡を完全に防止するまでは至っていないのが実状である。このように微小な短絡を有する電池は、この種の電池の特色となっている。優れた自己放電性能やサイクル寿命に悪影響を与えてしまう。よって、製品として出荷するまでに微小な内部短絡を有する電池を完全に取り除く工程が必要

となっている。

【0008】この手法は一般的には次のような製造工程を経ることにより実施される。まず正極、負極およびセパレータを積層または積層し、巻き取り、電池筐体に組込み、電解液を含浸させる。次に、必要に応じて所定の条件で充電または充放電して活性化した後、品質を安定化するため一定期間以上放置する。この放置期間中の電圧変化から内部短絡があるものを選別し、最終的に良品のみを製品として出荷する。

10 【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来の非水電解質電池においては、その製造工程における電池の放置期間として数週間から1ヶ月程度設定するのが周知となっている。このような長期間の放置期間が必要である理由は、電池性能を含め品質を安定化させるためであることは云うまでもないが、前述したように微小な内部短絡電池を選別するための期間というのも放置する期間を長期化している一因となっている。

【0010】なぜなら、微小な内部短絡による電圧の低下速度が極めて小さい上に、通常、初回充電した電池が自然放電によっても次第に電圧が降下してくる。よって自然放電の電圧降下と内部短絡による電圧降下とを選び分けるのに長時間かかるためである。従って、在庫管理の面においても、内部短絡不良品の選別期間を短縮することは工業的に非常に重要な課題となっている。勿論、微小短絡品の電圧降下速度と自然放電のみによる電圧降下速度は、微視的には異なっているので、測定装置の分解能がより高く、測定誤差も少なければ、選別に必要な期間も短縮されることは容易に推測される。

30 【0011】しかし、量産工程でそのような測定を実施することは困難であるのが実状である。その理由は非水電解質電池の多くが3V以上の高い起電力を有するため、電池の開回路電圧(OCV)を測定するレンジでは、上記のような微妙な違いを短期間で判別するだけの分解能および測定精度を得るのが困難であるからに他ならない。

40 【0012】即ち、従来の電圧測定方法においては、非水電解質電池における微小な内部短絡による電圧異常を検出するための精度が低く、このため微小内部短絡の検出に長時間を要するという問題がある。

【0013】本発明はかかる問題点を鑑みてなされたもので、その第1の目的は、高起電力の非水電解質電池における微小な内部短絡による電圧異常の検出精度を確実に向上させることができ、また、検出に要する時間を大幅に短縮することができる電池電圧測定装置および電池電圧測定方法を提供することにある。

50 【0014】本発明の第2の目的は、微小な内部短絡の欠陥を有する不良品を容易に選別することができ、製造歩留りの向上した電池の製造方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の電池電圧測定装置は、第1の電極および第1の電極とは極性の異なる第2の電極を有し、基準電圧を発生する基準電圧発生手段と、第1の電極および第1の電極とは極性の異なる第2の電極を有し、第1の電極が基準電圧発生手段の第1の電極に接続され、所定分解能で電圧を測定する電圧計測手段とを備え、基準電圧発生手段の第2の電極と被測定電池の第2の電極とを接続または接地すると共に、電圧計測手段の第2の電極と被測定電池の第1の電極とを接続し、被測定電池および基準電圧発生手段の同極間の電位差を測定するものである。

【0016】この電池電圧測定装置では、基準電圧発生手段として、例えば、リチウムイオンをドーブおよび脱ドーブ可能な負極、リチウムイオンをドーブおよび脱ドーブ可能な正極、および非水電解質を備える非水電解質二次電池を複数個、所定電圧で充電し、この充電された電池群から少なくとも1つ選択された基準電池を用い、被測定電池として、電池群における基準電池を除く他の電池を用いるような構成としてもよい。

【0017】本発明の電池電圧測定方法は、被測定電池と、安定した基準電圧を発生する基準電圧発生手段との電極のうち同極同士を接続または接地し、被測定電池と基準電圧発生手段との他方の極間の電位差を、所定電圧単位以上の高分解能で測定するものであり、より、具体的には、リチウムイオンをドーブおよび脱ドーブ可能な負極、リチウムイオンをドーブおよび脱ドーブ可能な正極、および非水電解質を備える非水電解質二次電池を複数個、所定電圧で充電し、この充電された電池群から少なくとも1つ選択された基準電池と、基準電池と電池群における基準電池を除く他の電池との電極の同極同士を接続または接地し、基準電池と他の電池との他方の電極間の電位差を測定するものである。

【0018】また、本発明の電池の製造方法は、本発明の電池電圧測定方法を適用して被測定電池の良否を判定する工程を含むものである。

【0019】本発明の電池電圧測定装置または電池電圧測定方法あるいは電池の製造方法では、基準電圧発生手段から発生した基準電圧と、被測定電池（非水電解質電池）の電圧との差（電位差）を、高分解能で測定することができ、これによって測定誤差も小さくすることができる。更に、高分解能で測定可能なことから、正常な電池と微小内部短絡のある電池との有為差を早期に検出することができる。

【0020】特に、複数個の非水電解質二次電池を充電した中から選択した基準電池による基準電圧と、基準電池を除く他の非水電解質二次電池の電圧との差を測定することによって、良品電池と微小内部短絡電池とで電位差の経時変化が短期間に容易に判別可能なように現れるので、非水電解質二次電池の良品、不良品の区別を短期

間に精度良く行うことができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0022】（第1の実施の形態）図1は、本発明の第1の実施の形態に係る電池電圧測定装置の回路構成を表すものである。

【0023】この電池電圧測定装置は、被測定電池12の電圧挙動を測定し、微小な内部短絡の有無を調べるためのものであり、高分解能で基準電圧を発生する直流電圧発生器10と、高分解能で電圧を計測する電圧計測器11とを備えている。直流電圧発生器10は、その負極10aが接地されると共に、正極10bが電圧計測器11の同極（正極11b）と電気的に接続されている。

【0024】この電池電圧測定装置では、測定時において、直流電圧発生器10の負極10aと被測定電池12の負極12aとが電気的に接続（接地）されると共に、電圧計測器11の負極11aと被測定電池12の正極12bとが電気的に接続され、直流電圧発生器10の正極10bと被測定電池12の正極12bとの電位差、すなわち被測定電池12の電圧挙動が測定される。

【0025】被測定電池12は、具体的には、例えば図2に示した非水電解質二次電池である。この非水電解質二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶21の内部に、電極である帯状の正極22と負極23とがセパレータ24を間にして巻回されてなる巻回電極体25を有している。電池缶21は、例えばニッケル（Ni）のめっきがされた鉄（Fe）により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶21の内部には、巻回電極体25を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板26、27がそれぞれ配置されている。

【0026】電池缶21の開放端部には、電池蓋28と、この電池蓋28の内側に設けられた安全弁機構29および熱感抵抗素子（Positive Temperature Coefficient; PTC素子）30とが、ガスケット31を介してかめられることにより取り付けられており、電池缶21の内部は密閉されている。電池蓋28は、例えば、電池缶21と同様の材料により構成されている。安全弁機構29は、熱感抵抗素子30を介して電池蓋28と電気的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板32が反転して電池蓋28と巻回電極体25との電気的接続を切断するようになっている。

【0027】熱感抵抗素子30は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット31は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0028】巻回電極体25は、例えば、センターピン33を中心に巻回されたものである。巻回電極体25の正極22にはアルミニウム(A1)などよりなる正極リード線34が接続されており、負極23にはニッケルなどよりなる負極リード線35が接続されている。正極リード線34は安全弁機構29に溶接されることにより電池蓋28と電氣的に接続されており、負極リード線35は電池缶21に溶接され電氣的に接続されている。

【0029】この非水電解質二次電池は、基本的にリチウムイオンのドーブおよび脱ドーブの可能な正極22と負極23とから構成され、これらの電極22、23は、多孔物質等からなるセパレータ24を介して分解された状態で、有機溶媒にリチウム化合物を溶解した非水電解液中に浸漬されている。

【0030】正極22および負極23にはそれぞれ後述の正極活物質、負極活物質が用いられ、通常これらの活物質は金属箔等の巻回電極体25に保持された状態で極として用いられる。正極活物質も負極活物質も、いずれも分子構造的に、リチウムイオンがドーブおよび脱ドーブできる層構造を有している点で共通している。

【0031】正極活物質としては、一般式 $\text{Li}_x\text{M}\text{O}_2$ で表わされるリチウム複合酸化物が好ましい。但し、上記一般式において、Mは1種または2種以上の遷移金属を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。具体的には、 $\text{LiNi}_z\text{Co}(1-z)\text{O}_2$ (但し、 $0 < z < 1$)、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 LiMn_2O_4 などがある。これらの酸化物は、例えばリチウム、コバルト、ニッケル等の炭酸塩を組成に応じて混合し、酸素の存在下に $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の高温で焼成することによって調整できる。なお、出発原料は上記炭酸塩以外にも水酸化物や酸化物なども使用可能である。

【0032】負極活性物質としては、炭素材料が挙げられる。その具体例としては、石油ピッチ、バインダーピッチ、高分子樹脂、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、グリーンコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、カーボンブラック、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フuran樹脂、ジビニルベンゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン等を焼成したもの)炭素繊維、活性炭、炭素繊維などと有機高分子化合物との混合物の焼結体などがあるが、好ましいのはグラファイト、ソフトカーボン(易黒鉛化性炭素)、ハードカーボン(難黒鉛化性炭素)である。また、樹脂分をある程度含んだものが適している。

【0033】グラファイトは天然黒鉛でも人工黒鉛でもよいが、例えばd002(黒鉛化度)が約 0.336nm 、Lc(c軸方向の層構造の重なり)が 100 を超えるもの、D50(平均粒径)が 30nm 前後、BET(比表面積)が $2\text{m}^2/\text{g}$ 前後のものが好ましい。ハードカーボンとしては、例えばd002が $0.37 \sim 0.$

38nm のものが好ましい。

【0034】なお、負極活物質としては、上記炭素材料に限らず、リチウムイオンのドーブ、脱ドーブの可能な結晶質または非晶質の金属酸化物も使用可能である。

【0035】セパレータの主な材質としては、例えばポリプロピレン、ポリビニルアルコール、セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ゴム、紙等の高分子化合物、ガラス繊維 LaCrO_3 、 Ni-Cr 等の無機化合物が挙げられる。

10 【0036】電解質としては、二次電池の用途に公知な物質でよく、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ などのリチウム化合物が好ましい。なお、上記電解質の非水電解液中での濃度は、 $1.0 \sim 2.0\text{mol/l}$ とするのがよい。

【0037】また、有機溶媒(非水溶媒)も、上記電解質を溶解して電解液を調整できるものなら特に限定条件はなく、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチロラクトム、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、ビニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジメエキシエタン、ジエチルカーボネート、γ-ブチラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられ、これらはそれぞれ単独をまたは2種以上を混合して使用することができる。

30 【0038】非水電解質二次電池の形状については、特に制限はなく、図2に示した円筒形をはじめ、ボタン形、角形、コイン形など用途に応じて自由に選ぶことができる。

【0039】この非水電解質二次電池では、電極材料と非水電解液は殆ど反応を起こさず、電解液中をリチウムイオンが移動するもので、放電の際には負極23からリチウムイオンが離脱(脱ドーブ)し、セパレータ24を

40 通って正極22へ移動し、充電の際には逆にリチウムイオンが正極22から離れて、負極23に入り込む(ドーブ)。

【0040】このように組み立てた非水電解質二次電池は、充電または充放電することにより活性化され、二次電池として機能するようになるが、その後、品質を安定化するため一定期間以上放置される。この放置期間中の電圧変化から内部短絡があるものを選別し、最終的に良品のみを製品として出荷する。

【0041】本実施の形態の電池電圧測定装置では、上述のような非水電解質二次電池(被測定電池12)の負極12aを直流電圧発生器10の負極10aに接続させると共に、被測定電池12の正極12bを電圧計測器1

1の負極11aに接続させることにより、電圧計測器11において、直流電圧発生器10の正極10bと被測定電池12の正極12bとの電位差、すなわち、被測定電池12の電圧挙動が測定され、微小な内部短絡の有無を調べることができ、不良品の選別が行われる。以下、具体的な実施例について説明し、その効果を検証する。

【0042】(実施例1)正極活物質としての、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)に導電材としてグラファイトを6重量%、ポリフッ化ビニリデンを3重量%混合し、この混合物をN-メチル-2-ピロリドンに分散させ、スラリーとした後、アルミニウムを集電体の両面に塗布乾燥し、圧延し、帯状の正電極を得た。

【0043】ピッチコークスなどを焼成して得られる負極活物質としての人造黒鉛(d002=0.335nm、Lc≧100、D50=30nm、比表面積=2m²/g)に、結着材としてポリフッ化ビニリデンを10重量%混合し、この混合物をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーとした後、銅集電体の両面に塗布乾燥させ、圧延し、帯状の負電極を得た。

【0044】このようにして、製作した両帯状電極を厚さが25μmの微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータとともに重ね巻き廻すことにより、電極積層体を製作した。この電極積層体を鉄製の電池缶に収納し、電極積層体の下面に絶縁板を配置し、負極リードを負極集電体から導出し、電池缶に溶接するとともに、正極リードを正極集電体から導出し、正極リードと安全弁装置の間に絶縁板を配置した。

【0045】次に、電解液として、炭酸プロピレンとジメチルカーボネートとの混合液に、LiPF₆を1モル/リットル溶解したものを用いた。具体的には、炭酸プ*30

*ロビレン50vol% (容量%:以下、同様)、ジメチルカーボネート50vol%とし、非水溶液に、LiPF₆を1モル/リットル溶解させた。この非水電解液を前記電極積層体が挿入された電池缶に注液、含浸させた。次に、絶縁テープを貼ってから導入して安全弁に溶接し、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケットを介して電極缶をかしめ、図2に示したような、例えば径18mm、高65mmの円筒型非水電解液型二次電池の電池前駆体を作製した。この電池前駆体を、充電電流500mAで10hr、上限電圧4.2Vで初回充電を行い電池とした。

【0046】更に、試験に用いるために、これら電池を予め1ヶ月保存し、電圧異常の有無を確認した。これら電池のうち電圧異常が認められなかったものを数回充放電した後、試験開始1時間前に、充電電流500mAで10hr、上限電圧4.2Vで充電した。このときの充電容量は1800mAhであった。

【0047】試験数は前記電圧異常の無い電池のうち55個とし、うち5個の電池について充電直後に正極と負極を500kΩの抵抗で短絡し、内部短絡を模した電池とした。

【0048】次に、直流電圧発生器10として下記の表1の性能を有する直流電圧発生器7651((株)横河電機製)、電圧計測器11として下記の表2の性能を有するデジタルマルチメータ7561((株)横河電機製)を用いて、直流電圧発生器10の発生電圧を基準電圧として、直流電圧発生器10と被測定電池12との同極(この例では正極)同士の間の電位差を測定した。

【0049】

【表1】

レンジ	分解能	安定度(24h) ±(% of setting+μV) 23±1℃	確度(90日) ±(% of setting+μV) 23±5℃
10V	100μV	0.001+20	0.01+200

【表2】

レンジ	分解能	確度(24h) ±(% of reading+digits) 23±1℃
200mV	1μV	0.004+6
2,000mV	01μV	0.0025+3
20V	100μV	0.003+3

ここで、直流電圧発生器10による基準電圧を設ける主たる目的は、実測する電圧を小さくすることによって、分解能および測定精度を向上させることにある。従って、基準電圧は検査しようとする被測定電池12の平均電圧により近いことが好ましいことは言うまでもないが、実測する値が希望の分解能を有する測定レンジで測定できるように設定されていればよい。

【0050】上記の測定において、直流電圧発生器10※50

※にて4.2Vの直流電圧を設定し、電圧計測器11の電圧を読み取った。電圧計測器11の測定レンジは200mVとし、積分時間は100msとした。この操作を24時間ごとに行った。また、電圧測定および試験電池の保管は23±1℃の雰囲気中で、電磁ノイズ対策のもと行った。

【0051】さらに、不良検出は次のようにして行った。まず、試験開始時からの測定値変化量を求め、比較電池(被測定電池12)50個の平均値X、標準偏差σを求めた。次に、99%信頼限界[X+2.58×σ]を求めた。更に、内部短絡を模した電池5個の平均値X₀を求め、X₀が[X+2.58×σ]の値から外れたところを不良検出時間とした。この結果、下記の表3に示す不良判定結果が得られた。

【0052】

【表3】

経過 時間 (日)	比較電池 測定値変化量 平均 \bar{x} [mV]	比較電池 測定値変化量 標準偏差 σ [mV]	$(\bar{x} - 2.58 \times \sigma)$ [mV]	500k Ω 短絡電池 測定値変化量 平均値 \bar{x}_0 [mV]	不良 判定
0	0.000	0.000	0.000	0.000	合
1	10.005	0.031	10.085	10.047	合
2	12.983	0.046	13.102	13.067	合
3	14.725	0.065	14.893	14.851	合
4	15.961	0.079	16.165	16.129	合
5	16.920	0.090	17.152	17.128	合
6	17.703	0.099	17.958	17.954	合
7	18.366	0.106	18.639	18.659	否
8	18.939	0.113	19.231	19.274	否
9	19.446	0.119	19.753	19.822	否
10	19.898	0.124	20.218	20.316	否
11	20.308	0.128	20.638	20.768	否
12	20.682	0.132	21.023	21.182	否
13	21.026	0.136	21.377	21.569	否
14	21.344	0.140	21.705	21.929	否
15	21.640	0.143	22.009	22.267	否

このように本実施の形態の電池電圧測定装置では、高い起電力を有する被測定電池（非水電解質二次電池）12の負極12aを直流電圧発生器10の負極10aに接続させると共に、被測定電池12の正極12bを電圧計測器11の負極11aに接続し、電圧計測器11において、直流電圧発生器10の正極10bと被測定電池12の正極12bとの電位差を測定するようにしたので、高起電力の非水電解質電池の電圧挙動を測定でき、微小な内部短絡の有無を調べることができる。従って、微小な内部短絡による電圧異常の検出精度を確実に向上させることができ、また、検出に要する時間を大幅に短縮することができる。

*

*【0053】この効果を検証するために、次のような比較試験を行った。これは、上記実施例の試験において、被測定電池12の電圧と直流電圧発生器10の基準電圧との電位差を測定する際に開回路電圧を測定し、試験開始からの個々の電池の電圧経時変化を算出した。電圧測定には上記と同様にデジタルマルチメータ7561を用い、測定レンジ20V、積分時間100msに設定した。測定および試験電池の保管は、上記実施例と同様に $23 \pm 1^\circ\text{C}$ の雰囲気中で、電磁ノイズ対策のもと行った。この結果、下記表4に示す不良判定結果が得られた。

【0054】

【表4】

1 3			1 4		
経過 時間 (日)	比較電池 測定値変化量 平均 \bar{x} [V]	比較電池 測定値変化量 標準偏差 σ [V]	$[\bar{x}-2.58\times\sigma]$ [V]	500k Ω 短絡電池 測定値変化量 平均値 [V]	不良 判定
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	合
1	0.0100	0.0002	0.0105	0.0100	合
2	0.0129	0.0002	0.0134	0.0131	合
3	0.0147	0.0003	0.0155	0.0149	合
4	0.0159	0.0003	0.0167	0.0161	合
5	0.0168	0.0003	0.0176	0.0171	合
6	0.0176	0.0003	0.0184	0.0180	合
7	0.0183	0.0003	0.0191	0.0187	合
8	0.0188	0.0003	0.0196	0.0193	合
9	0.0193	0.0003	0.0201	0.0198	合
10	0.0198	0.0003	0.0206	0.0203	合
11	0.0202	0.0003	0.0210	0.0208	合
12	0.0205	0.0003	0.0213	0.0212	合
13	0.0209	0.0003	0.0217	0.0216	合
14	0.0212	0.0003	0.0220	0.0220	合
15	0.0215	0.0003	0.0223	0.0224	否

この表4の不良判定結果と上記実施例1での表3の不良判定結果とを比較すると、開回路電圧を直接測定する比較実験の方法では、測定レンジを20Vにしなければならない。従って、分解能が低い上、測定誤差も生じやすいため、比較電池と短絡を模した電池との間に有差が生じるのに15日かかっていることが分かる。

【0055】これに対して、実施例1のように4.2Vに設定した基準電圧を用いる方法では、測定レンジは200mVとなったことにより、高分解能で測定できる上、測定誤差も小さくなり、比較電池と短絡を模した電池との間に有差が生じるのに要した時間は7日間となった。このことから実施例1の試験と比較試験とは、同一の試験内で測定方法を変えただけであるので、本実施の形態での手法の効果は十分にあるといえる。

【0056】その他、基準電圧を発生する直流電圧発生器10は、発生電圧の経時変化の少ないものが好ましいことは言うまでもなく、標準電圧発生器のような電子機器であっても良い。

【0057】また、被測定電池12の平均電圧に基準電圧を常に合わせるようにすれば、平均値からのずれを高い分解能で測定することができる。この方法によれば、自己放電による電圧低下の影響を低減することができるため、より精度の高い選別が可能になる。

【0058】(第2の実施の形態)図3は、本発明の第2の実施の形態に係る電池電圧測定装置の回路構成を表すものである。

【0059】この電池電圧測定装置は、第1の実施の形* 50

* 態の直流電圧発生器10として基準電池40を用いるものである。基準電池40は、その正極40bが電圧計測器41の正極41bと電気的に接続されている。この電池電圧測定装置では、測定時において、基準電池40の負極40aと被測定電池42の負極42aとが電気的に接続されると共に、電圧計測器41の負極41aと被測定電池42の正極42bとが電気的に接続される。

【0060】本実施の形態では、非水電解質二次電池を複数個、同時に所定電圧で充電し、この充電された電池群から少なくとも1つの電池を選択し、この選択された電池を基準電池40とすると共に、電池群における基準電池40以外の電池を被測定電池42とする。なお、基準電池40が複数の非水電解質二次電池からなる場合には、上記のように充電した後の複数の非水電解質二次電池を電気的に並列接続したものとする。

【0061】そして、基準電池40および被測定電池42の同極同士を接続または接地し、基準電池40と被測定電池42との他方の極間の電位差を電圧計測器41において測定する。これにより高起電力の非水電解質電池における微小な内部短絡による電圧異常の検出精度を確実に向上させることができ、また、検出に要する時間を大幅に短縮することができる。以下、具体的な実施例について説明し、その効果を検証する。

【0062】(実施例2)被測定電池42は、この例では図2に示した非水電解質二次電池であるとする。但し、この非水電解液型二次電池の電池前駆体を充電する際に、試験に用いる数全てを同時に充電した。この同時

充電は、電池間のバラツキを無くし、自然放電のカーブを同じにするために行うものである。全ての電池前駆体を同時に、充電電流500mAで10hr、上限電圧4.2Vで初回充電を行い電池とした。このときの充電容量は1800mAhであった。

【0063】試験数は11個とし、うち5個の電池に充電直後に正極と負極を100k Ω 、200k Ω 、300k Ω 、400k Ω 、500k Ω の抵抗で短絡し、内部短絡を模した電池とした。そして、抵抗を接続していない電池から1つを無作為に選び基準電池40とした。

【0064】また、電圧計測器41として下記の表5の性能を有するデジタルマルチメータ7561（株）横川電機）を用いて、基準電池40と被測定電池42との同極（この例では正極）同士の電位差を測定した。

【0065】

【表5】

レンジ	分解能	確度(90h) \pm (% of reading+digits) 23 \pm 5 $^{\circ}$ C
200mV	0.1 μ V	0.006+40
20V	10 μ V	0.005+15

その測定において、電圧計測器41のレンジは、従来手法と比較するため20Vで固定し、測定操作を48時間ごとに行った。また、電圧測定および試験電池の保管は、23 \pm 1 $^{\circ}$ Cの雰囲気中で電磁ノイズ対策のもと行った。

【0066】図4は、このときの測定結果得られた基準電池40と被測定電池42との電位差の変化量（V）と、時間（日）との関係を表すものである。

【0067】この効果を検証するために、次のような比較試験を行った。これは、上記第2の実施の形態の試験において、基準電池40と被測定電池42との電位差を測定する際に開回路電圧を測定し、試験開始からの個々の電池の電圧経時変化を算出した。電圧測定にはデジタルマルチメータ7561を用い、測定レンジ20V、積分時間500msに設定した。測定および試験電池の保管は、第2の実施の形態と同様、23 \pm 1 $^{\circ}$ Cの雰囲気中で、電磁ノイズ対策のもと行った。この結果結果得られた基準電池40と被測定電池42のOCVの変化量（V）と、時間（日）との関係図を図5に示す。

【0068】この図5に示すように、開回路電圧を直接測定し、電圧の経時変化を算出する手法では、良品電池（+、*、 \times の記号を波線で接続して示した）も、内部短絡を模した電池（ \blacktriangle 、 \bullet の記号を波線で接続して示した）も、同様の電圧変化曲線を描くため判別に困難を伴う。

【0069】ところが、本実施の形態の手法によれば、図4に示すように、良品電池（+、*、 \times の記号を波線で接続して示した）は、0Vを基準に外側に膨らむ緩や

かな曲線を描くのに対し、短絡を模した電池（ \blacktriangle 、 \bullet 、 \blacklozenge の記号を波線で接続して示した）は、時間経過とともに右上がり直線的に変化していく。ちなみに傾きの符号は測定時の極性や、電圧変化の起点の取り方で変わる。この特性を利用すれば、微小な内部短絡の有無の発見を格段に容易にすることができる。

【0070】また、本実施の形態では同一条件で充電した同一仕様の電池を基準電池40として用いているが、予め、電圧の経時変化が予測できる場合は、自然放電分をプログラムした電圧発生装置でも同様の効果を得ることができる。

【0071】また、基準電池40が短絡している虞がある場合は、まず検査する電池群のOCVを測定し、その平均値にもっとも近い電池をその都度選んでもよいし、複数の電池を電気的に並列に接続することによりリスクを低減することもできる。

【0072】なお、上記実施の形態では、直流電圧発生器10、電圧計測器11および被測定電池12等の正極を第1の電極、負極を第2の電極としたが、逆に負極を第1の電極、正極を第2の電極としてもよい。

【0073】

【発明の効果】以上説明したように本発明の電池電圧測定装置または電池電圧測定方法によれば、基準電圧発生手段から発生した基準電圧と、被測定電池（非水電解質電池）の電圧との差（電位差）を測定するようにしたので、被測定電池の電圧挙動を精度良く測定でき、微小な内部短絡の有無を調べることができると共に、不良品の選別を短期間に精度良く行うことができる。

【0074】特に、複数の非水電解質二次電池を充電した中から選択した基準電池による基準電圧と、基準電池を除く他の非水電解質二次電池の電圧との差を測定することによって、良品電池と微小内部短絡電池とで電位差の経時変化が短期間に容易に判別可能なように現れるので、非水電解質二次電池の良品、不良品の区別を短期間に精度良く行うことができる。

【0075】また、本発明の電池の製造方法によれば、本発明の電池電圧測定方法を用いるようにしたので、非水電解質二次電池等の電池の製造歩留りが著しく向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る電池電圧測定装置の回路構成を示す図である。

【図2】非水電解質二次電池の構成を示す断面図である。

【図3】本発明の第2の実施の形態に係る電池電圧測定装置の回路構成を示す図である。

【図4】基準電池と被測定電池（非水電解質二次電池）との電位差の変化量（V）と、時間（日）との関係図である。

【図5】基準電池と被測定電池（非水電解質二次電池）

(10)

特開2003-157911

17

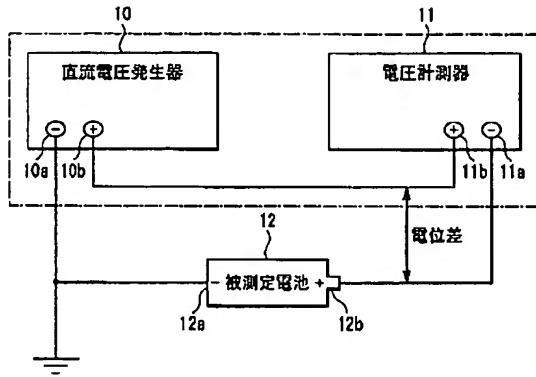
18

のOCV（開回路電圧）の変化量（V）と、時間（日）との関係図である。

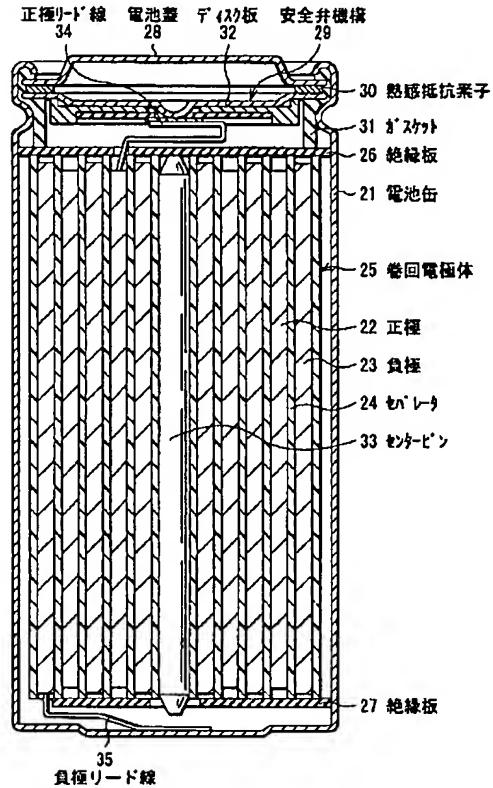
10…直流電圧発生器、11、41…電圧計測器、12、42…被測定電池（非水電解質二次電池）、40…基準電池

【符号の説明】

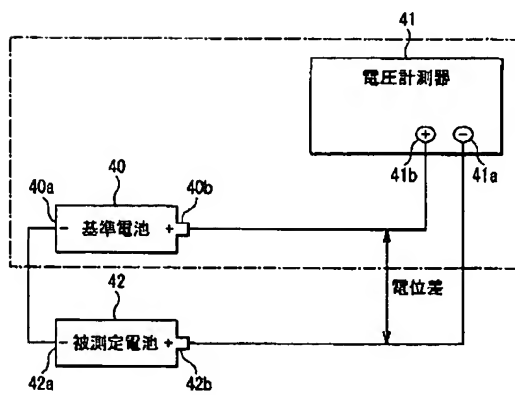
【図1】



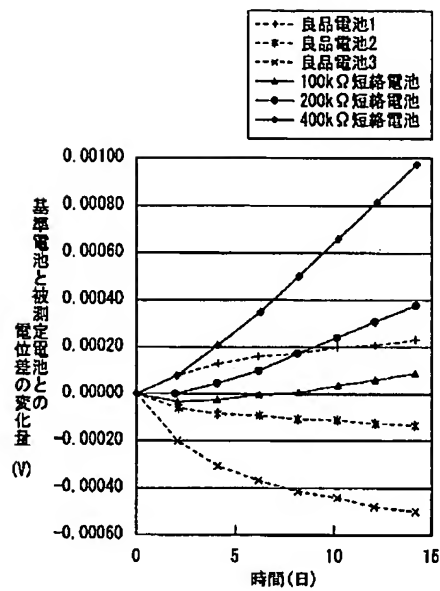
【図2】



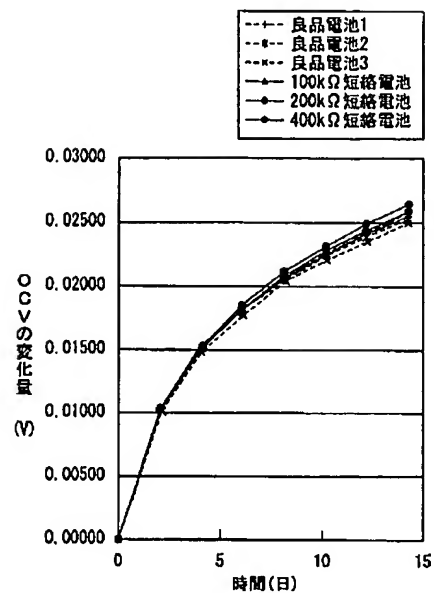
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 桑田 登起夫
福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ
ー福島株式会社内

Fターム(参考) 2G035 AA01 AB03 AC01 AC16 AD23
AD56
5H029 AJ14 AK03 AL02 AL06 AL07
AL08 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 CJ30 HJ18
5H030 AA10 AS11 FF41 FF43